



特 許 願 (特)

昭和47年7月25日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発 明 の 名 称
耐擦傷性被膜の形成方法
2. 発 明 者
住 所 東京都世田谷区等々力3-28-25
氏 名 神 森 忠 敏 外3名
3. 特 許 出 願 人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目/番2号
(004) 旭硝子株式会社
氏 名 代表取締役 倉 田 元 治
4. 代 理 人
住 所 (〒105) 東京都港区芝罘町46 第2文成ビル
氏 名 (6553) 弁護士 元 橋 賢 治 ほか1名
5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願書副本	1 通

47 073808

明 細 書

1. 発明の名称

耐擦傷性被膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

プラスチック基板上に被着された無機質硬化被膜を水蒸気処理あるいは水処理し、次いで処理された無機質硬化被膜と重合反応をする化合物にて処理し、無機質硬化被膜の耐擦傷性・耐薬品性を向上させることを特徴とする耐擦傷性被膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチック基板上に被着された無機質硬化被膜の耐擦傷性及び耐薬品性の向上方法に関する。

プラスチック透明体は耐擦傷性、耐薬品性に劣るため、その改善として、プラスチック透明体の表面に無機質硬化被膜を被着する方法が知られている。かかる無機質硬化被膜は真空蒸着法によりプラスチック透明体表面へ被着される

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-31767

④公開日 昭49.(1974) 3. 22

②特願昭 47-73808

②出願日 昭47.(1972) 7. 25

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6845 47
6845 47

250K11
250K111



のが通常とされていた。しかし、真空蒸着法によりプラスチック透明体表面へ被着して得られた無機質硬化被膜は侵食性ガスあるいは侵食性溶液によつて侵食される傾向があつた。又、無機質硬化被膜は摩擦による傷は極めてつきにくい、強い粒子が衝突した場合には従来しばしば用いられていた有機質の耐擦傷性被膜に比し、若干傷がつきやすいという欠点があつた。例えば、真空蒸着法によりポリメチルメタアクリレート(以下PMMAという)基板に被着した約2μの SiO_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) 被膜は2%の H_2SO_4 溶液により4時間浸漬すると SiO_{1+x} 被膜はほとんど溶解し、消失してしまい、又アセトン溶液に1時間浸漬するとPMMA基板が膨潤し、又試験片面に長さ7.0cmの距離から46メッシュ粒度のカーボランダム砂250gを落下せしめ被膜の摩擦による傷のつきにくさを測定する、いわゆる落砂試験では SiO_{1+x} からなる無機質の硬化被膜は8~9%のヘイズの増加を示し、不透明になる。

本発明は上記した硬なプラスチック基板上に成膜された無機質硬化被膜の新機軸性及び耐熱性を向上させる改良方法を提供することを目的とする。

本発明者はかかる目的に基づいて鋭意研究の結果、耐熱品性に劣る原因は無機質硬化被膜の表面がホ-ラスであるため有機溶媒が浸透して剥離が起されるという結果を得た。又衝撃による割れやすさについては無機質硬化被膜が高い表面硬さを有するにもかかわらず、脆いという欠点を有するためであると推定される。この様に耐熱品性及び耐薬品性に劣るという原因を究明した結果、ホ-ラスな無機質硬化被膜を有機化合物により処理することにより前記目的に到達することを見出し、本発明として提案することになった。

即ち、本発明はプラスチック基板上に成膜された無機質硬化被膜を水蒸気処理あるいは水処理し、次いでこの処理された無機質硬化被膜と縮合反応をする化合物にて処理し、有機・無機

物に調和することができ、かつ均一な被膜が得られる真空蒸着法、スパッタリング法等の真空蒸着法により被覆されるのが適当である。なお上記真空蒸着法に限らず、化学的気相法、化学的溶液法等によっても無機質硬化被膜を真空蒸着法と同様に被覆できる。

本発明において、無機質硬化被膜を水蒸気処理あるいは水処理する方法としては、無機質硬化被膜の形成されたプラスチック基板を水和水蒸気中にて維持する方法、水を吸収する方法、あるいは水中に浸漬する方法等の無機質硬化被膜を水分と接触させる方法等が採用できる。特に40℃～80℃程度の温度に保たれた水和水蒸気中にて相当時間放置し、無機質硬化被膜を養生する方法が好適である。又、水処理とは水及び各種水溶液にて処理することを意味するものであつて、アルカリ水溶液、アルカリ塩水溶液にて処理することも含むものとする。かかる水蒸気処理あるいは水処理することによつて無機質硬化被膜の表面にOH基を数層させる。

複合膜化することにより無機質硬化被膜の耐熱品性及び耐薬品性を向上させることを特徴とする耐熱品性被膜の形成方法に關する。

本発明方法を適用しうるプラスチックは例として、各種透明性の材質が可能であり、例えば、PMMA、ポリスチレン、ポリ塩化ビニール、ポリエステル、ポリカーボネート、あるいはガラス等の基板が使用できる。

これら基体面に耐熱品性を向上させる目的で被覆される無機質硬化被膜としては、 $\text{SiO}_2(1+x)$ 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 MgF_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 等の透明性のものが相当であり、これらは一様に表面割れが付きにくく、水や大気的作用を受けにくいので、基体面の表面保護として効果的である。かかる被膜はプラスチック基板に耐熱品性を与えるのに十分な膜厚を有し、かつ割れしない程度の1～5μの膜厚が適当である。特に $\text{SiO}_2(1+x)$ 被膜は耐熱品性、耐薬品性が優れており、均一な被膜を被覆しやすいので好適である。かかる無機質硬化被膜は被膜の厚さを自

又本発明において、水蒸気処理、あるいは水処理された無機質硬化被膜を処理する化合物として、水蒸気処理あるいは水処理することにより無機質硬化被膜の表面に数層したOH基と縮合反応を起こし、安定な化学結合を作る様な化合物が使用される。例えば、耐アルカリ性、耐有機溶媒性を有し、かつ無機質硬化被膜の網孔に浸透しうる性質を有する化合物で、シラン系化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物等が使用できる。特に縮合反応が容易に行なわれるアルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物、例えば、アミルトリエトキシシラン、フェニルエトキシシラン、メチルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-β-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等、あるいは更にフッ素を含むアルコキシシラン化合物、例えば、333トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、33,44,55,66,77,888トリデカフルオロオクタトリエ

トキシシランなどのパーフルオロトリエトキシシラン、ヘロゲンを含むシラン化合物、チタン、アルミニウム等のアルコキシサイド化合物、例えばテトラブトキシケタネート等、等が最適である。上記化合物は無機質硬化被膜の構成分子に吸着されたOH基と縮合反応をし無機質硬化被膜の構成分子と縮合を作り、無機質硬化被膜の細孔を確実に固定するので、耐薬品性、耐熱性を向上させるのに効果的である。

例えば、無機質硬化被膜が $SiO(1+x)$ 被膜からなる場合には、 $SiO(1+x)$ と強固な縮合を作るシラン化合物、中でもOH基の吸着した $SiO(1+x)$ と容易に縮合反応を起こすアルコキシ基を含むアルコキシシラン系化合物が適当である。特にフッ素を含むパーフロアルキルシラン化合物が $SiO(1+x)$ 被膜の場合には更に性能が優れる。

又、シラン化合物相互間で加水分解し、縮合する反応が起る場合には $SiO(1+x)$ 被膜の細孔を一層確実に充填することができ、耐衝撃性、

耐熱性等において優越させると、一層反応を促進させることができる。

本発明においては、無機質硬化被膜を水蒸気処理あるいは水処理した後、アルカリ処理すると上記化合物の縮合反応を促進させて、一層耐薬品性、耐熱性を向上させることができる。即ち、アルカリ処理をした場合には、無機質硬化被膜の表面に吸着したアルカリを残存し、このアルカリ分が触媒作用をし、無機質硬化被膜に吸着したOH基と処理する化合物との間の縮合反応を促進させ、無機質硬化被膜と強固な縮合を作る。又、アルカリ処理をすることにより無機質硬化被膜の表面をエツティングして活性面を作るといふ作用もあり、一層反応を促進させる。又、同時に処理する化合物に触媒としてアミン等を添加することも効果的である。

アルカリ処理の方法としては、 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiOH$ 等のアルカリ水溶液、あるいは $NaClO_4$ 、 $NaCl$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 、 Na_3PO_4 等のアルカリ水溶液により無機質硬化被膜を処理する方法が

耐アルカリ性を向上させることができる。

無機質硬化被膜を処理するには化合物を液体あるいは気体として無機質硬化被膜に適用するのが好ましい。なぜならば、これら化合物を有機溶媒に溶解させた溶液を適用したならば、有機溶媒が無機質硬化被膜の細孔からプラスチック基板へ浸透し、有機溶媒によりプラスチック基板が侵食されてしまうからである。

本発明において、無機質硬化被膜を縮合反応する化合物にて処理する場合、液体状態の上記化合物を上記被膜上に適量塗布あるいは滴下して乾燥する方法、あるいは上記化合物の溶液を被膜面上へスプレーする方法、あるいは上記化合物のガス状体を被膜面に供給させる方法等により処理する方法が採用される。

縮合反応する化合物にて処理された無機質硬化被膜は適当時間放置して縮合反応を行なわせ、無機質硬化被膜と強固に化学結合させる。更にその後 $10^{\circ}C \sim 90^{\circ}C$ 程度の温度の水蒸気の中

に処理される。

例えば、 $SiO(1+x)$ 被膜にアルコキシシラン化合物を適用する場合には、上記した様に水蒸気処理をすることにより $SiO(1+x)$ 被膜に吸着された水により、その被膜表面がシラノール化され $Si-OH$ となり、この $SiOH$ がアルコキシシラン化合物のアルコキシ基と縮合反応しアルコールを生成し、一方 $SiO(1+x)$ 被膜とシランが強固な縮合を作つて固定化される。尚に $SiO(1+x)$ 被膜の細孔においては、 $SiO(1+x)$ 被膜とアルコキシシラン化合物との反応により細孔の壁で化学結合を起し、充分に細孔を埋めることができる。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

9cm×9cm×3mmのPMMA樹脂基板を真空炉に入れ、PMMA樹脂基板より約1.7mm下方に SiO の入ったタンタル製の板でモリブデン板のふたをもつボードを2列に並列して置き、真空炉内を 5×10^{-4} mmHgの真空に保ち

し、上記 B10 を蒸気源として 150 ~ 145 A の電流を流し、約 1300 °C に加熱し、約 2 μ の B10(1+x) の被膜を形成させて試料 1 を得た。

実施例 2

試料 1 の B10(1+x) 膜を 60 °C 飽和水蒸気下で 8 時間増殖させ、これを 10 % KOH 水溶液に 1 分間浸漬し、引きあげて水洗し、エタノールを流し乾燥させた。次いで B10(1+x) 膜の形成面にアノタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) を滴下させ、面に広げ適当時間風通で静置した。その後面上の余分の上記化合物を除去し、エタノールを流し、乾燥させて再び 60 °C 飽和水蒸気下で 6 時間硬化させて試料 2 を得た。なお、10 % KOH 水溶液で処理しなかつたものを試料 3 とする。

実施例 3

試料 1 の B10(1+x) 膜を 60 °C 飽和水蒸気下で増殖させ、これを 10 % KOH 水溶液に 20 秒間浸漬し、引きあげて水洗した。次いで B10(1+x)

膜の形成面に (32, 44, 55, 66, 77, 888 トリデカフルオロオクタルトリエトキシシラン)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を被覆し、30 分間静置した。その後、面上の余分な上記化合物を除去し、エタノールを流し、乾燥させて、再び 60 °C 飽和水蒸気下で 6 時間硬化させて試料 4 を得た。

実施例 4

試料 1 の B10(1+x) 膜面を過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 水溶液に 30 分間浸漬し、引きあげて水洗した。次いで B10(1+x) 膜の形成面にフエニルエトキシシラン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) を被覆し 30 分間静置した。その後、面上の余分の上記化合物を除去し、エタノールを流し、乾燥させて 60 °C 飽和水蒸気下で反応させて試料 5 を得た。

実施例 5

試料 1 ~ 5 について、耐アルカリ性試験、耐酸腐性試験、耐有機溶媒性試験を行った結果を下表に示す。

表

試験項目	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	PAMA 板
耐アルカリ性試験	100%	70%	10%	3%	20%	—
耐酸腐性試験	9%	7.5%	5%	5%	5.5%	48%
耐有機溶媒性試験	1	7	9	9.5	8	9 (膨潤)

尚、耐アルカリ性試験とは 10 % NaOH 水溶液中に各試料を浸漬し、1 時間後の試料の浸漬前に対する重量増加の B1 カウント数の減少率を測定した結果であり、減少率の大きい方が耐アルカリ性の低いことを示す。

又、耐酸腐性試験とは、試料の B10(1+x) 膜面へ 70 ㎞ 上方から 45 メガニュートンのエネルギーを照射し、照射後の膜面を ASTM D-673-44 に準じた測定法により測定した結果をヘイズの差として表わしたものである。

又、耐有機溶媒性試験とは、試料の B10(1+x) 膜面を 25 °C で 1 時間アセトンに浸漬させ、その浸漬面の外観を観察したものである。結果は試料の B10(1+x) 膜面がアセトンに侵食し、溶けたり膨潤したり腐蝕されたりする割合を 10 とし、全く変化しない割合を 1 とし、10 点法で示したものである。

本発明によれば、以上の様にプラスチック表面上に被覆された無機質硬化被膜、特に真空被覆法により被覆された無機質硬化被膜の欠陥である微小な孔を無機質硬化被膜と反応する化合物にて処置することにより充填することができ、耐薬品性を向上させることができるとともに、無機質硬化被膜の微小な細孔を充填することにより無機質硬化被膜の耐腐性を改善することができ、耐酸腐性を向上させることができる。

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 横浜市金沢区西築1-273
氏名 吉内 重正
横浜市南区鶴ヶ島2-59-1
相道 安道
東京都世田谷区尾山台2-24-1 /
伊藤 寛

(2) 特許出願人

住所
氏名

(3) 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝罘平町26 第2文成ビル
氏名 弁護士 梅村 繁 